

## Fusible and heat-curable solid materials, useful as the basis of coating powders for plastics, glass, ceramics and especially metals

Patent Number:  DE19817785  
Publication date: 1999-10-28  
Inventor(s): JON SCHKER GERHARD (DE); MUHLE JOERG (DE); SCHMIDT HELMUT (DE)  
Applicant(s): INST NEUE MAT GEMEIN GMBH (DE)  
Requested Patent: JP2002512293T ←  
Application Number: DE19981017785 19980421  
Priority Number(s): DE19981017785 19980421  
IPC Classification: C08L83/04; C09D5/46; C09D183/06; C09D185/00  
EC Classification: C09D185/00, C08L85/00, C09D183/04, C09D183/14  
Equivalents: AU3928199, CA2329731,  EP1088036 (WO9954412), B1,  WO9954412

### Abstract

Fusible and heat-curable solid materials based on condensates with a viscosity minimum of 10 mPa.s to 150 Pa.s in the range 50-200 deg C, derived from hydrolysable silanes (and possibly also hydrolysable metal compounds) containing groups which enable further condensation and also non-hydrolysable organic groups. Fusible and heat-curable solid materials comprise condensates (K) derived from hydrolysable silane(s) and optionally hydrolysable metal compound(s), with central atoms (M) linked to groups (A) which facilitate further condensation of (K) and with non-hydrolysable organic groups (R) on at least 70% of the atoms (M), these groups (R) being partly replaceable by complex-forming species coordinated with (M). The viscosity of (K) passes through a minimum value of 10 mPa.s to 150 Pa.s in the range 50-200 deg C. Independent claims are also included for (a) a process for coating substrates with coating powder based on these materials; (b) a process for the production of these materials by controlled hydrolytic condensation of hydrolysable silicon compounds and/or corresponding silanols with some non-hydrolysable groups (R), optionally with hydrolysable metal compounds, to give condensates with the above viscosity characteristics, followed by removal of any volatiles.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

7)

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号  
特表2002-512293  
(P2002-512293A)

(43)公表日 平成14年4月23日 (2002.4.23)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 9 D 5/03		C 0 9 D 5/03	4 J 0 3 0
C 0 8 G 77/14		C 0 8 G 77/14	4 J 0 3 5
77/20		77/20	4 J 0 3 8
79/00		79/00	
C 0 9 D 183/04		C 0 9 D 183/04	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2000-544748(P2000-544748)
(86) (22)出願日	平成11年4月20日(1999.4.20)
(85)翻訳文提出日	平成12年10月19日(2000.10.19)
(86)国際出願番号	P C T / E P 9 9 / 0 2 6 6 6
(87)国際公開番号	W O 9 9 / 5 4 4 1 2
(87)国際公開日	平成11年10月28日(1999.10.28)
(31)優先権主張番号	1 9 8 1 7 7 8 5 . 2
(32)優先日	平成10年4月21日(1998.4.21)
(33)優先権主張国	ドイツ (DE)

(71)出願人	インスティトゥート フィア ノイエ マ テリアーリエン ゲマイヌニュツィゲ ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクタ ハフトウンク ドイツ国 デー-66123 ザールブリュッ ケン イム シュタットヴァルト ゲボイ デ 43ア-
(72)発明者	ヨンシュカー ゲルハルト ドイツ国 デー-66583 シュピーゼン- エルフェルスペルク グリュンヴァルトシ ユトラーセ 12
(74)代理人	弁理士 三枝 英二 (外8名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 固体の溶融可能な熱硬化性素材、その製造及び使用

## (57)【要約】

本発明は、少なくとも1つの加水分解性シラン、及び必要に応じて1つ以上の加水分解性金属化合物由來の縮合物(K)を含む、固体の溶融可能な熱硬化性素材に関する。縮合物(K)の中心原子(M)上に位置する基(A)のため、縮合物はさらに縮合することができる。少なくとも70%の中心原子(M)は、それ自身に結合している1つ以上の非加水分解性有機基(R)を提供し、その一部は中心原子(M)と配位している錯体形成種によって置きかえられ得る。50~200°Cの温度範囲で縮合物(K)は、10 mPa.s ~150 Pa.sの範囲の粘度最小点を有する。上記の素材は、例えば金属、プラスティック、ガラス、及びセラミック支持体のコーティングのためのパウダーコーティングに適している。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 少なくとも1つの加水分解性シラン、及び所望ならば、1つ以上の加水分解性金属化合物由来の縮合物K、縮合物のさらなる縮合を可能にする基Aを有する縮合物Kの中心原子M、少なくとも70%の中心原子Mは、その原子に結合している1つ以上の非加水分解性有機基Rを有し、そのいくつかは中心原子Mに配位している錯体形成種によって置きかえられ得、及び縮合物Kは50～200°Cの温度範囲で10 mPa.s～150 Pa.sの範囲の粘度最小点(viscosity minimum)を通る縮合物Kを含む、固体の溶融可能な熱硬化性組成物。

【請求項2】 中心原子Mの少なくとも75及び好ましくは少なくとも85%はケイ素原子であることを特徴とする、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 縮合物Kは少なくとも5から300まで、好ましくは少なくとも10から200までの中心原子Mを有することを特徴とする、請求項1及び2のいずれかに記載の組成物。

【請求項4】 ケイ素以外の中心原子MはAl、Ti及びZrの群から選択されることを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載の組成物。

【請求項5】 少なくとも80、好ましくは少なくとも90%の中心原子Mは少なくとも1つの有機基Rを有することを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載の組成物。

【請求項6】 縮合物K中に存在する中心原子M総数の、これらの中心原子が有する、及び更なる縮合を可能にする基Aの合計に対する数比xが、1:2～20:1、好ましくは1:1～10:1であることを特徴とする、請求項1～5のいずれかに記載の組成物。

【請求項7】 縮合物Kの更なる縮合を可能にする基Aは、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、エノキシ基、及びオキシム基から選択されることを特徴とする、請求項1～6のいずれかに記載の組成物。

【請求項8】 有機基Rは立体的に障害された基、特に、イソプロピル基の立体障害に少なくとも等しい立体障害を有する非置換又は置換C<sub>6</sub>-10アリール基及び(シクロ)脂肪族基から少なくとも部分的に選択されることを特徴とする、請求項1～7のいずれかに記載の組成物。

【請求項9】 有機基Rは、触媒又は無触媒の熱的及び/又は光化学的付加重合又は縮合-重合反応を始めることができる基から少なくとも部分的に選択されることを特徴とする、請求項1~8のいずれかに記載の組成物。

【請求項10】 有機基Rは重合できる炭素-炭素多重結合及び/又はエポキシド環を含むことを特徴とする、請求項9に記載の組成物。

【請求項11】 基Rの一部はエポキシド環を含み、基Rの他の部分はアミノ基を含むこと、及び/又は基Rの一部は炭素-炭素多重結合を含み、基Rの他の部分はチオール基を含むことを特徴とする、請求項9及び10のいずれかに記載の組成物。

【請求項12】 基Rのいくつかはフッ素原子を含むことを特徴とする、請求項1~11のいずれかに記載の組成物。

【請求項13】 熱的に活性化され又は放出され得る、有機架橋のための付加重合触媒、及び/又は存在する縮合物のさらなる縮合のための触媒を高温で放出する1つ以上の物質をさらに含むことを特徴とする、請求項1~12のいずれかに記載の組成物。

【請求項14】 縮合物KIは、組成物の少なくとも50重量%、好ましくは少なくとも80重量%を占めることを特徴とする、請求項1~13のいずれかに記載の組成物。

【請求項15】 充填剤及び/又はナノ粒子酸化物パウダーを、体積で25%までの量、さらに含んでいることを特徴とする、請求項1~14のいずれかに記載の組成物。

【請求項16】 パウダーコーティング材料は請求項1~15のいずれかに記載の組成物を含むことを特徴とする、パウダーコーティング材料で支持体をコーティングするプロセス。

【請求項17】 パウダーコーティング材料は静電パウダーコーティングにより適用されることを特徴とする、請求項16に記載のプロセス。

【請求項18】 支持体は金属、プラスティック、ガラス又はセラミックのものを含むことを特徴とする、請求項16及び17のいずれかに記載のプロセス。

【請求項19】 金属上の摩耗抵抗及び耐腐食性コーティングを製造するた

めのパウダーコーティング材料における、請求項1～15のいずれかに記載の組成物の使用。

【請求項20】 以下のものを含む、固体の溶融可能な熱硬化性組成物の調製プロセス。1つ以上のケイ素及び/又は対応するシラノールの加水分解性化合物のコントロールされた加水分解重縮、これは、単独で又は1つ以上の加水分解性金属化合物と組み合わせて行われ、少なくとも使用された化合物のいくつかは、非加水分解性有機基Rを有し、及び/又は対応する前縮合物のコントロールされた加水分解重縮合、これらのプロセスにより、50～200°Cの温度範囲で10 mPa.s～150 Pa.sの範囲の粘度最小点を通る縮合物を得る、続いて重縮合で使用された又は重縮合中に生成した揮発性化合物の除去。

【請求項21】 使用される加水分解性化合物少なくとも1つは、基Rとして1つ又はふたつのフェニル基を有するシランであることを特徴とする、請求項20に記載のプロセス。

【請求項22】 使用される加水分解性化合物少なくとも1つは、エポキシ基及び/又はメタクリル基及び/又はビニル基を含む基Rを有するシランであることを特徴とする、請求項20及び21のいずれかに記載のプロセス。

【請求項23】 加水分解性金属化合物は、少なくとも一部は錯体の形態で存在することを特徴とする、請求項20～22のいずれかに記載のプロセス。

【請求項24】 金属化合物はAl、Ti、及びZrの化合物から選択されることを特徴とする、請求項20～23のいずれかに記載のプロセス。

【請求項25】 組成物に混合されるのは、縮合物Kのさらなる縮合及び/又は対応する有機基Rの付加重合又は縮合重合のための、熱的に活性化され得る及び/又は放出され得る触媒であり、また所望ならば対応する有機基Rの付加/縮合重合のための光化学的に活性化され得る触媒であることを特徴とする、請求項20～24のいずれかに記載のプロセス。

## 【発明の詳細な説明】

### 【0001】

本発明は固体の溶融可能な熱硬化できる有機-無機組成物、その調製及び使用に関する。

### 【0002】

パウダーコーティング材料の使用は広く確立されている。なぜなら、溶液として利用した系とは対照的に、前記の材料はかなりより少量の揮発性成分を放出し、そのため実質的に環境により適している方法で使われ得るからである。パウダーコーティング材料は一般に、支持体表面に塗布され、それから加熱の際に流れ出し、そのように不浸透性のコートを形成する、熱可塑性（有機）の満たされたポリマー粒子を含む。しかしながら、そのようなパウダーコーティング材料の欠点は、多くの利用に対して、それらの成分ポリマーの特性が原因で、それらは不適であるか、あるいは限られた適合性のみを有することである。これらの不利な特性の1つは、徐々に柔らかくなる性質で、このために比較的高い温度でのみ相が流動的になり、また、これらの高温でさえも効く高い粘性が原因で、厚い層（80から100μm以上）を利用する必要となる。さらに、熱可塑性材料の特徴は、特に摩耗抵抗および耐引っかき性に関して、その機械的特性が比較的乏しいことである。

### 【0003】

反応系、特に無機網目構造（例は、ゾル-ゲル技術により製造された有機-無機複合材料である）を特徴としたものは、優れた機械的特性と高い摩耗抵抗を有するが、熱可塑性ではない。なぜならば、無機網目構造は自然と構築され、室温でさえも、熱可塑性が生じることのできない程、高程度に縮合するからである。

### 【0004】

驚くべきことに、加水分解性シラン及び、所望なら他の加水分解性（金属）化合物をベースとした（ヘテロ）重縮合物の形成を止めることが可能であることが見出された。この時、とても架橋の程度（縮合の程度）が低いので、問題となっている縮合物は、溶融可能な固体として生成し、溶けて低粘性コーティングになり、さらなる縮合によって、またもし適切であれば、存在する有機基の反応によ

って、続いて熱的に（また、もし適切ならば、光化学的に）硬化されるであろう。低い程度の架橋で、（ヘテロ）重縮合物形成を止めることは、多くの手段により行われ得る。以下に、その手段がより詳細に説明されている。

#### 【0005】

本発明は、固体の溶融可能な熱硬化性の組成物を提供する。その組成物は少なくとも1つの加水分解性シラン、また、所望ならば、1つ以上の加水分解性金属化合物由来の縮合物Kを含み、(1) 縮合物Kの中心原子Mは、さらに縮合物が縮合できるように基Aを有し、(2) 中心原子Mの少なくとも70%が、それに結合した1つ以上の非加水分解性有機基Rを有し、Rのいくつかは中心原子Mに配位している錯体形成種と置換されてもよい、及び(3) 縮合物Kは、50～200°Cの温度範囲内で、10 mPa·s～150 Pa·sの範囲に、粘度最小点を通る。

#### 【0006】

上記の組成物は、例えば、パウダーコーティング材料として、支持体のコーティングに適しており、例えば、自動車産業において（例えば、ポリウレタンベースコート上の）（透明）トップコートとして、金属上に摩耗抵抗性及び耐腐食性コーティングを生成するのに適している。

#### 【0007】

以下の本文で、その好ましい具体例を参照しながら、本発明をより詳細に説明する。

#### 【0008】

縮合物Kに基づいている単量体加水分解性化合物は、好ましくは1つ以上の加水分解性シラン、特に一般式



ここでRは以下でより詳細に定義された有機基であり、基Xは、同一のもの又は異なるもの、好ましくは同一のもので、加水分解性基であり、nは値1, 2又は3を取り、好ましくは1又は2、特に1が好ましい、のシランを含む。基Xは好ましくはハロゲン原子（特に塩素及び臭素）、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、及びアシルオキシ基から選ばれ、特に好ましくはアルコキシ基、特にメトキシ及びエトキシのようなC<sub>1-4</sub>アルコキシ基である。

## 【0009】

使用される加水分解性シランの中で、少量（好ましくは使用される単量体加水分解性化合物全てに対して5 mol%未満）が、上記の式でnが0のシランを含むこともまた可能である。

## 【0010】

少なくとも1つの加水分解性シランに加えて使用され得る加水分解性金属化合物は、好ましくは周期表の主族IIIa及びIVa並びに遷移族Vb、Vb、VIbの金属由来のもので、特にアルミニウム、チタン、及びジルコニウムの化合物が好ましい傾向にある。ケイ素化合物より加水分解及び縮合における反応性が実質上高いことを考慮して、最後に述べられた元素の加水分解性化合物は、好ましくは錯体化合物である。使用され得る錯化剤についての主題は後ほど、より詳細に説明する。もし、例えばAl、Ti及び/又はZrのアルコキシドのような、より活性の高い対応する化合物が使われるならば、これらの化合物の高反応性が、所望の程度の縮合及び/又は所望の粘性パターンをセットする際に、問題とならないことを確かめるために、例えば低温（例えば、0°C以下）で作業する及び/又は少量で及び/又は高い希釈度で化合物を使用するなどの、適切な方法を探らなければならない。

## 【0011】

本発明の組成物において使用される縮合物Kにおいて、中心原子Mの、好ましくは少なくとも75、特に少なくとも85及び、特に好ましくは少なくとも95%（100%を含む）はケイ素原子であり、100%に対する残りは、他の使用される加水分解性金属化合物、特にAl、Ti及びZrの化合物から生じる。

## 【0012】

好ましい縮合物Kは少なくとも5、好ましくは少なくとも10、特に少なくとも20の中心原子Mを含む。中心原子Mの数は、例えば300個まで、好ましくは200個まで、及び特に150個までであり得る。中心原子Mは、好ましくは酸素架橋により結合している。さらに、少なくとも70、好ましくは少なくとも80%の中心原子Mが、少なくとも1つの（錯体形成種で置きかえられない）有機基Rを有することが好ましく、中心原子Mの残り全ては好ましくは錯体形成種と配位する。

## 【0013】

最後に、縮合物K中に存在する中心原子Mの、これらの中心原子が有する、及び更なる縮合（無機架橋）を可能にする基Aの合計に対する数比xが、1:2~20:1の範囲内であり、特に1:1~10:1であることも好ましく、特に好ましくは2:1~5:1である。中心原子M上にあるこれらの基Aは、好ましくはヒドロキシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシリオキシ基（例えばアセトキシ基）、エノキシ基、又はオキシム基を含む。好ましくは、中心原子M上の、さらに縮合ができる結合部位の少なくとも80%は基Aであり（例えばヒドロキシル基）、残りの結合部位は錯体形成種によりロックされている。例えば、好適な錯化剤は次のようなキレート形成物である： $\beta$ -ジケトン（例えばアセチルアセトン）、 $\beta$ -ケトエステル（例えば、アセチルアセテート）、有機酸（例えば、酢酸、プロピオン酸、アクリル酸、メタクリル酸）、 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸（例えば、 $\alpha$ -ヒドロキシプロピオン酸）、又は、例えばフッ化物、チオシアネート、シアネート、及びシアニドイオンのような、他の無機錯体形成種、並びにまた、アンモニア及び例えば、（クロライド、ブロマイド、ヒドロキシドなどの）テトラアルキルアンモニウム塩のような4級アンモニウム塩であり、例としてテトラメチルアンモニウム及びテトラヘキシルアンモニウム塩がある。

## 【0014】

好ましくはSi、Al、Ti、及びZr由来である、上記に述べた中心原子Mに加えて、縮合物Kはまた、アルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属原子を含む末端基を含み得る。

## 【0015】

その様々な方法及び組み合わせを使うことで、所望の粘性挙動、比較的低い程度の縮合、さらなる縮合が可能な結合部位に対する中心原子の比較的低い比を有する、本発明の組成物に使われている縮合物Kの形成を促進し得る。例えば、上記ですでに述べたように、比較的低い温度及び/又は（单量体）加水分解性出発化合物の高い希薄度で、及び/又は急激に短縮された縮合時間で、重縮合を行うことは可能である。しかしながら、本発明に従うと、他の方法が有利である。その方法とは、特に、室温での縮合が妨げられ、又は立体的に（より）かさ高い

有機基Rに妨げられるが、本発明の組成物を溶かすために必要となる程度の高められた温度（及びこれらよりも高温）ではすぐに縮合することができる加水分解性出発化合物を（同時に）使用する方法である。本発明に従う好ましい、すでに述べた方法の代替として又はそれに加えて使用され得るさらなる方法は、組成物を溶かすのに必要な高められた温度（又は、さらに高温）で、残存する縮合できる結合部位の縮合のための触媒（特に酸又は塩基）を放出する、1つ以上の物質を、本発明組成物に混合することである。

#### 【0016】

最後に、同様に他の方法の代替として又はそれに加えて使われ得る、本発明のさらに好ましい方法は、組成物を溶かすのに必要な高められた温度（又は、さらに高温）で、同一又は異なる反応性有機基Rと（触媒又はそうでない）反応を始め、存在する縮合物の有機架橋を起こす有機基Rを有する加水分解性出発化合物を用いることである。この場合、例えば、本発明の組成物を溶かすのに必要な温度（又は、これら以上の温度）でのみ活性化される、熱的な付加-重合触媒及び/又は縮合-重合触媒を本発明の組成物の中に混合することが可能である。この様に縮合物Kの無機架橋（つまり、さらなる縮合）の他にも、これらの縮合物のさらなる有機架橋もあり得る。もちろん、そのような有機架橋を熱的硬化に加えて（例えば、それに続いて）光化学的に（好ましくは、加えられた光開始剤及びUV照射で）行うことも可能である。

#### 【0017】

上記に述べた方法は以下、より詳細に説明する。

#### 【0018】

室温又は、反応混合物から揮発性成分を除去し、固体組成物を形成するのに後に必要となる温度で、立体障害すなわち加水分解された種の縮合の妨害に適した基は、例えば、少なくともイソプロピル基の立体障害に相当する立体障害を有する、非置換又は置換C<sub>6</sub>-10アリール基および（シクロ）脂肪族基のような、かさ高い有機基Rである。本発明に従って、この目的に好ましい基Rは、（非置換又は置換）フェニル基である。よって、縮合物Kを調製するための加水分解性出発化合物の好ましい基は、加水分解性フェニルシラン及びジフェニルシランの基であ

り、例としては、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン及び対応するジフェニル化合物、並びに例えればジフェニルシランジオールのような、すでに部分的あるいは完全に加水分解を受けた化合物である。立体的にかさ高い（特にケイ素原子上の）基Rの提供に加えて、又は代替的に、出発化合物に、例えばエチル基やビニル基のような熱的に不安定な有機基Rを提供することも可能である。それらの基は高められた温度で分解し、それらが結合している中心原子の（直接）結合のための手段を断つ。従って、本発明により使用される縮合物Kのための出発化合物のさらに好ましい基は、例えばエチル基又はビニル基を含むシランからなり、その例として、エチルトリエトキシシラン（エチルトリメトキシシラン）及びビニルトリエトキシシラン（ビニルトリメトキシシラン）がある。

#### 【0019】

上述の、本発明に従って使用される縮合物Kの有機架橋は、例えば自ら又はこれらの比較的高温で活性化される触媒の助けのどちらかにより、比較的高い温度で（連鎖）反応を開始する有機基Rを有する加水分解性出発化合物（好ましくはケイ素化合物）から開始することによって起こり得る。これに関連して、エポキシ含有基R及び反応性の炭素-炭素多重結合（特に二重結合）を有する基Rについて言及する。そのような基Rの、特定の及び好ましい例は、グリシジルオキシアアルキル及び（メト）アクリロイルオキシアルキル基であり、それらは好ましくはケイ素原子に結合しており、好ましくはアルキル基中に1~6の炭素原子を有し、特にグリシジルオキシプロピル基及びメタクリロイルオキシプロピル基である。従って、好ましく使用される加水分解性出発化合物のさらなる基は、グリシジルオキシアルキルトリエトキシシラン（グリシジルオキシアルキルトリメトキシシラン）及びメタクリロイルオキシアルキルトリエトキシシラン（メタクリロイルオキシアルキルトリメトキシシラン）からなる。もちろん、互いに反応できる異なる基R、例えば、炭素-炭素多重結合を有する基R及び（高められた温度で及びもし適切であれば触媒作用で、炭素-炭素多重結合に付加することができる）SH基を有する基R、又は、エポキシド環を有する基R及びアミノ基を有する基Rを有する出発化合物を使うことも可能である。大変一般的に、高められた温度で、触

媒又は無触媒の付加-重合反応又は縮合-重合反応を開始することができる基R、又は基Rの組み合わせを使用することは可能である。縮合反応と違い、副生成物を生じないため、付加-重合反応が好ましい。そのような場合、互いに反応性の基Rを含む重縮合物を別々に調製すること、及び別々に調整された重縮合物を固体の状態でのみ、互いを混合することが望ましい。

#### 【0020】

上記すでに詳細に説明したように、望む粘性パターンをセットする及び/又は、室温で又は使用されている縮合物Kの少し高い温度でさらなる縮合を防止するためのさらなる方法は、中心原子上の縮合可能部位を錯体形成種によりブロックすることを含み、対応する錯体は本発明の組成物を溶かすために必要な温度（又はこれらより高い温度）で取り除かれ、さらなる縮合の手段を断つ。この目的に適した錯化剤は既に上記に示されている。この種の錯化剤は、加水分解性シランと（中心原子について）異なる金属化合物と組み合わせて好ましく使用されるが、錯体化されたシランの形態でも使用し得る。

#### 【0021】

本発明に従って使用される縮合物Kの高められた又は高い温度で、さらなる縮合を促進し、この方法により所望の粘性挙動を設定する1つの可能性は、本発明の組成物の中に、縮合に関しては触媒的に活性である種を高められた温度で遊離及び/又は放出する、1つ以上の物質を混合することを含む。その様に触媒的に活性な種の例は、プロトン、ヒドロキシドイオン、フッ化物イオンなどである。例えば、160°Cより高い温度で、テトラアルキルアンモニウム塩は、同様に触媒的に活性である第3級アミンを遊離する。既に述べたように、同様に同じ原理が有機架橋にも適用される。すなわち、例えばペルオキシド又は、アゾ化合物のような、例えば熱的に活性化できるフリーラジカル開始剤を本発明の組成物に混合し、それから対応する有機基Rの熱的付加重合を開始する。

#### 【0022】

本発明の組成物の調製に必須の及び/又は好ましい上記の成分に加えて、さらに所望の他の特性を達成するために、もちろん他の成分を、前述の組成物に加えたり、又はその中に混合することは可能である。例えば、加水分解される出発化

合物のいくつかとして、完全に又は部分的にフッ素化された基Rを含むものを、疎水性及び疎油性を有するコーティングを得るために、使用することは可能である。この場合、述べられるであろう適切な出発化合物は、例えば、2-(好ましくはC<sub>2</sub>-12)パーグルオロアルキルエチル基を有するトリアルコキシランを含む。フッ素原子を本発明の組成物に導入するもう1つの可能性は、例えば、(例えば錯体形成種としての)パーグルオロカルボン酸、又はフッ素化された有機共重合体(下記参照)の使用である。

#### 【0023】

もし本発明の組成物に使用されている縮合物Kの有機架橋が、高められた温度で(又は照射で)付加-重合又は縮合-重合反応可能な基Rの補助を意図するならば、同様に本発明の組成物に、対応する有機基Rの付加-重合及び/又は縮合-重合反応に関与する能力を有する、好ましくは室温で固体の、対応する純粋な有機モノマー、例えばカプロラクタム、マレイン酸、及びピロメリト酸二無水物を混合することは有用であることが分かるだろう。同じことがまた、本発明の組成物へのポリマーの混合が可能であることに関係する。これに関連して、例えば、シラン官能基化ポリエステル及び、他のパウダーコーティング物質が言及され得る。

#### 【0024】

本発明の組成物はまた、通例の充填剤もみ得る。表面修飾された又は表面修飾されていない、ナノ粒子酸化物パウダー(粒子サイズは好ましくは200nmまで、特に100nmまで)、例えば、シリカ、アルミナ(特にベーマイト)、及びジルコニアウムオキシドの混合が特に好ましい。これらのナノ粒子酸化物パウダーは、縮合物調製の間及び/又は調製後、本発明の組成物に混合し得る。

#### 【0025】

もちろん本発明の組成物はまた、レベリング添加剤、光沢剤、染料、顔料などの様なパウダーコーティング材料の通例の他の添加物も含む。しかしながら、好ましくは本発明の組成物の少なくとも50重量%及び特に少なくとも80重量%は、上記の縮合物Kを含む。充填剤及び/又は上記のナノ粒子酸化物パウダーは、好ましくは25重量%まで、特に15重量%までの量で使用される。

#### 【0026】

本発明の組成物は当業者に精通した技術、例えばゾル-ゲルプロセスにより調製され得る。続いて、調製プロセス中で使用された揮発性の助剤（例えば有機溶媒や水）、及びプロセス中に生成した揮発性物質（例えばアルコキシド加水分解の場合はアルコール）を除去する。同様にこの除去は、例えばロータリーエバポレーター、薄膜エバポレーター、噴霧乾燥器などの、通常の技術及び装置の補助で行われる。

#### 【0027】

続いて揮発性成分の除去を行うと、固体の塊が得られる。この塊は、所望なら、例えば摩碎やふるい分けなどによってさらに処理され、適当な粒子サイズ又は適当な粒子サイズ分布にし得る。

#### 【0028】

特に金属、プラスティック、ガラス及びセラミックの支持体のコーティングに、このように得られた塊（パウダーコーティング材料）を使用することは、同様に公知の技術の補助により行われるだろう。しかし、好ましくは静電パウダーコーティングにより行われる。

#### 【0029】

次の例は本発明をさらに説明するためのものである。本発明の状況下、縮合物Kの粘度は、DIN 53018 T1（円錐角2°）に従ったプレート及び円錐幾何構造の回転式粘度計（D-70567シュトゥットガルトのフィズイカメシュテクニックGmbH & Co KGの“Rheolab MC 20”）を使い、スタンダードDIN 1342 T1及びT2並びにDIN 53018 T1に従って測定される。二つの測定システムが使用された：

システム1： 円錐半径1.25 cm；0.5～3200 Pa.sの範囲の粘度を測定するのに使用することができる；

システム2： 円錐半径3.75 cm；0.02～120 Pa.sの範囲の粘度を測定するのに使用することができる。

#### 【0030】

システム2は、1 Pa.sより低い粘度範囲において、システム1よりも正確に測定することができる。二つの測定システム間の重なった範囲において、同温における同一の縮合物は同一の粘度値を与える。粘度は全ての場合において、せん断速

度1.05 rad/秒、及び50~200°Cの温度範囲で昇温速度2 K/分で測定される。

### 【0031】

#### 実施例1

48.87 g (0.2mol) のジフェニルジメトキシシランを14.82 g (0.1mol) のビニルトリメトキシシランに添加した。37.8 g の0.1 N HClを混合物に激しく攪拌しながら滴下した。弱い熱が発生した。添加に次いで、室温で1時間攪拌を続けた。反応時間が増加すると、最初に存在した懸濁液は白い固体塊となった。生成物を40°Cで最終圧力約5~6 mbar、1時間、ロータリーエバポレーターで処理した。これにより、0.02から0.03 Pa.sの粘度最小値 (viscosity minimum) および172°Cの融解温度をもつ流動性粉末を得た。

### 【0032】

磨碎後（レッドデビル、エリクセン製）、該粉末を静電気的に（マニュアルスプレーガン、ワグナー-ESB製）アルミニウムパネル (Al 99.5圧延仕上、アルカリ性界面活性剤 (Almeco (登録商標) 、ヘンケル製) で前処理）に塗布した。

### 【0033】

コーティングしたAlパネルを、対流オーブン中170°Cで30分間硬化した。得られた滑らかで透明な厚さ35 μmの被膜は、DSC分析 (DSC200、ネッシュ (Netsch) 製) により証明されるように、準熱硬化性挙動を示した。

### 【0034】

#### 実施例2

73.3 g (0.3mol) のジフェニルジメトキシシランを、24.8 g (0.1mol) のメタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン (MPTS) に添加した。1.2 g (0.02mol) のγ-AlO (OH) と73 g の0.1 N HClとの混合物を、激しく攪拌しながら該混合物に滴下した。著しい熱が発生した。初めに水性HCl溶液を導入し、次に激しく攪拌しながら徐々にγ-AlO (OH) (Disperal (登録商標) Sol P3、Condea製) を加え、最後に懸濁液を室温で約20分間超音波処理することにより、水性媒体中でのγ-AlO (OH) の分散を行った。

### 【0035】

水性γ-AlO (OH) 溶液の添加に次いで、室温で15分間攪拌を続けた。反応時

間が増加すると、最初に存在した懸濁液は白い固体塊となった。生成物を40°Cで最終圧力約5-6 mbar、1時間、ロータリーエバポレーターで処理した。これにより、0.02から0.04 Pa.sの粘度最小値および147°Cの融解温度をもつ非流動性粉末を得た。

#### 【0036】

該粉末をアルミニウムパネル (Al 99.5圧延仕上、アルカリ性界面活性剤 (Alm eco (登録商標)、ヘンケル製) で前処理) に均一に塗布し、対流オーブン中170°Cで30分間硬化した。

#### 【0037】

得られた透明な被膜は、DSC分析により証明されるように、準熱硬化性挙動を示した。

#### 【0038】

##### 実施例3

61.09 g (0.25mol) のジフェニルジメトキシシランを、14.82 g (0.1mol) のビニルトリメトキシシランに添加した。1.2 g (0.0047mol) のN-トリメトキシリルプロピル-N,N,N-トリメチルアンモニウムクロライドと45.5 g の0.1 NHClとの混合物を、激しく攪拌しながら該混合物に滴下した。弱い熱が発生した。添加に次いで、室温で1時間攪拌を続けた。反応時間が増加すると、最初に存在した懸濁液は白い固体塊となった。生成物を40°Cで最終圧力約5-6 mbar、1時間、ロータリーエバポレーターで処理した。これにより、0.3から1.8 Pa.sの粘度最小値および90°Cの融解温度をもつ流動性粉末を得た。

#### 【0039】

該粉末をアルミニウムパネル (Al 99.5圧延仕上、アルカリ性界面活性剤 (Alm eco (登録商標)、ヘンケル製) で前処理) に均一に塗布し、DSC分析により証明されるように、対流オーブン中170°Cで30分間硬化した。

#### 【0040】

##### 実施例4

50ml丸底フラスコに、0.015molの工業銘柄のジルコニウムテトラ-n-プロポキシドのn-プロパノール溶液 (重量測定により測定したZr[OPr]<sub>4</sub>量 : 77.3重量

%) を満たした。0.015molのメタクリル酸を、攪拌しながらジルコニウムテトラ-n-プロポキシドにゆっくりと一滴ずつ添加し、その間、わずかな発熱反応が起こった。反応混合物を密閉フラスコ内で光から保護し30分間攪拌し、その後これを更に直接処理した。

#### 【0041】

48.87 g (0.2mol)のジフェニルジメトキシシランを、14.82 g (0.1mol)のビニルトリメトキシシランに添加した。この混合物に、上述の通り調製したジルコニウムテトラ-n-プロポキシド/メタクリル酸混合物を攪拌しながら滴下した。

#### 【0042】

得られた反応混合物に、40 g の0.1N HClを激しく攪拌しながら滴下した。弱い熱が生じた。添加に次いで、光から保護しながら室温で1時間攪拌を続けた。反応時間が増加すると、最初に存在した懸濁液は白い固体塊となった。生成物を40°Cで最終圧力約5-6 mbar、1時間、ロータリーエバポレーターで処理した。これにより、0.03から0.1 Pa.sの粘度最小値および93°Cの融解温度をもつ流動性粉末を得た。

#### 【0043】

該粉末を（完成粉末に基づき）2重量%のベンゾインと充分に混合し、粉碎操作に引き続き、アルミニウムパネル (Al 99.5圧延仕上、アルカリ性界面活性剤 (Almecc (登録商標)、ヘンケル製) で前処理) に均一に塗布し、DSC分析により証明されるように、対流オーブン中170°Cで30分間硬化した。

#### 【0044】

##### 実施例5

39.66 g (0.2mol)のフェニルトリメトキシシラン、14.82 g (0.1mol)のビニルトリメトキシシラン、及び97.74 g (0.4mol)のジフェニルジメトキシシランを前述の順序で秤取した。91.8 g の0.1N HClを該混合物に激しく攪拌しながら滴下した。弱い熱が発生した。添加に次いで、室温で1時間攪拌を続けた。反応時間が増加すると、最初に存在した懸濁液は白い固体塊となった。生成物を40°Cで最終圧力約5-6 mbar、1時間、ロータリーエバポレーターで処理した。これにより、0.1から0.3 Pa.sの粘度最小値および100°Cの融解温度をもつ流動性粉末を得た。

## 【0045】

該粉末をアルミニウムパネル (Al 99.5圧延仕上、アルカリ性界面活性剤 (Almeeco (登録商標) 、ヘンケル製) で前処理) に均一に塗布し、DSC分析により証明されるように、対流オーブン中160°Cで30分間硬化した。

## 【0046】

## 実施例6

24.44 g (0.1mol) のジフェニルジメトキシシラン (DPDMS) を、24.63 g (0.1mol) の [ $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル]トリメトキシシラン (ETMS) に室温で激しく攪拌しながら添加した (混合物A)。並行して混合物Bを以下のように調製した: 0.36 g (0.006mol) の  $\gamma$ -AlO(OH) を18 g の0.1N HClに激しく攪拌しながら少量ずつ添加した。続いて、生じた透明溶液に11.61 g (0.1mol) のマレイン酸を激しく攪拌しながら少量ずつ添加した。添加に次いで、室温で10分間、透明な混合物が生じるまで攪拌を続けた。

## 【0047】

激しく攪拌及び氷冷しながら、混合物Aに混合物Bを一滴ずつ30分以上にわたり添加した。添加に次いで、室温で4時間攪拌を続けた。反応時間が増加すると、最初に存在した懸濁液は白い固体塊となった。生成物を40°Cで最終圧力約10-12 mbar、0.5時間、ロータリーエバポレーターで処理し、減圧下で (7mbar、45°C) 対流オーブン中5時間乾燥させ、粉碎に供した (レッドデビル、エリクセン製)。これにより、4.3から8.6 Pa.sの粘度最小値および90°Cの融解温度、1.29 g/cm<sup>3</sup>の平均密度および20-100  $\mu$ mの粒度分布をもつ流動性粉末を得た。溶融操作に次いで、DSC分析により証明されるように、該粉末は熱硬化性挙動をもつ。該コーティング粉末は、慣用のマニュアルスプレーガン (ワグナー-ESB製) を用い、アルミニウムパネル (Al 99.5圧延仕上、アルカリ性界面活性剤 (Almeeco (登録商標) 、ヘンケル製) で前処理) に静電的に塗布しうる。コーティングしたアルミニウムパネルを、対流オーブン中130°Cで20分間加熱処理した。得られた密着性で透明な厚さ10-20  $\mu$ mの被膜は、優れた接着性を有する (Gt 0/1、TT 0/1)。

## 【0048】

### 実施例7

24.44 g (0.1mol) のジフェニルジメトキシシラン (DPDMS) を、24.63 g (0.1mol) の [ $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル]トリメトキシシラン (ETMS) に室温で激しく攪拌しながら添加した。この溶液に、細かく粉碎したグリシジル-末端キャップされたポリ(ビスフェノールA-コーエピクロロヒドリン) (Mnおよそ1075) の26.88 g (0.025mol) を少量ずつ加えた。約15分後、透明溶液が生じた(混合物A)。並行して混合物Bを以下のように調製した：11.61 g (0.1mol) のマレイン酸を18 g の0.1N HClに激しく攪拌しながら少量ずつ添加した。添加に次いで、室温で10分間、透明な混合物が生じるよう攪拌を続けた。

#### 【0049】

激しく攪拌及び氷冷しながら、混合物Aに混合物Bを一滴ずつ30分以上にわたり添加した。添加に次いで、室温で4時間攪拌を続けた。反応時間が増加すると、最初に存在した懸濁液は白い固体塊となった。生成物を40°Cで最終圧力約10-20 mbar、0.5時間、ロータリーエバポレーターで処理し、減圧下で(7mbar、45°C) 対流オーブン中5時間乾燥させ、粉碎に供した(レッドデビル、エリクセン製)。これにより、10 Pa.sの粘度最小値および93°Cの融解温度、1.29 g/cm<sup>3</sup>の平均密度および20-100 μmの粒度分布をもつ流動性粉末を得た。溶融操作に次いで、DSC分析により証明されるように、該粉末は熱硬化性挙動をもつ。該コーティング粉末は、慣用のマニュアルスプレーガン(ワグナー-ESB製)を用い、アルミニウムパネル(Al 99.5圧延仕上、アルカリ性界面活性剤(Almeco(登録商標)、ヘンケル製)で前処理)に静電的に塗布しうる。コーティングしたアルミニウムパネルを、対流オーブン中130°Cで20分間加熱処理した。得られた密着性で透明な厚さ10-20 μmの被膜は、優れた接着性を有する(Gt 0/1、TT 0/1)。

#### 【0050】

### 実施例8

24.44 g (0.1mol) のジフェニルジメトキシシラン (DPDMS) を、24.63 g (0.1mol) の [ $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル]トリメトキシシラン (ETMS) に室温で激しく攪拌しながら添加した(混合物A)。並行して混合物Bを以下のように調製した：11.61 g (0.1mol) のマレイン酸を18 g の0.1N HClに少量ずつ添加し

た。添加に次いで、室温で10分間、透明な混合物が生じるまで攪拌を続けた。

### 【0051】

激しく攪拌及び氷冷しながら、混合物Aに混合物Bを一滴ずつ30分以上にわたり添加した。添加に次いで、室温で4時間攪拌を続けた。反応時間が増加すると、最初に存在した懸濁液は白い固体塊となった。生成物を40°Cで最終圧力約10-20 mbar、0.5時間、ロータリーエバポレーターで処理し、減圧下で(7mbar、45°C)対流オーブン中5時間乾燥させ、粉碎に供した(レッドデビル、エリクセン製)。これにより、13.3 Pa.sの粘度最小値および102°Cの融解温度、1.29 g/cm<sup>3</sup>の平均密度および20-100 μmの粒度分布をもつ流動性粉末を得た。溶融操作に次いで、DSC分析により証明されるように、該粉末は熱硬化性挙動をもつ。該コーティング粉末は、慣用のマニュアルスプレーガン(ワグナー-ESB製)を用い、アルミニウムパネル(Al 99.5圧延仕上、アルカリ性界面活性剤(Almeeco(登録商標)、ヘンケル製)で前処理)に静電的に塗布しうる。コーティングしたアルミニウムパネルを、対流オーブン中130°Cで20分間加熱処理した。得られた密着性で透明な厚さ10-20 μmの被膜は、優れた接着性を有する(Gt 0/1、TT 0/1)。

### 【0052】

#### 実施例9

24.44 g(0.1mol)のジフェニルジメトキシシラン(DPDMS)、5.44 g(0.015mol)のビス(3-グリシジル-オキシプロピル)テトラメチルジシロキサン(BGTS)、6.54 g(0.03mol)のピロメリト酸二無水物、及び3.00 g(0.05mol)までのSiO<sub>2</sub>(1.00 gのOrganosol(登録商標)(2-プロパンノール中シリカゾル、ゾル中のSiO<sub>2</sub>含量=29.9%、バイエル製)を、24.63 g(0.1mol)の[β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル]トリメトキシシラン(ETMS)に室温で激しく攪拌しながら添加した。

### 【0053】

激しく攪拌及び氷冷しながら、生じた白い懸濁液に18 gの0.1N HClを一滴ずつ5分以上にわたり添加した。添加に次いで、室温で14時間攪拌を続けた。増加する反応時間とともに、最初に存在した懸濁液は透明なゾルに変化した。生成物を40°Cで最終圧力10-20 mbar、0.5時間、ロータリーエバポレーターで処理し、減

圧下で(7mbar、45°C)対流オーブン中5時間乾燥させ、粉碎に供した(レッドデビル、エリクセン製)。これにより、80から95 Pa.sの粘度最小値および95から105°Cの範囲の融解温度、1.26 g/cm<sup>3</sup>の平均密度および10-100 μmの粒度分布をもつ流動性粉末を得た。溶融操作に次いで、DSC分析により証明されるように、該粉末は熱硬化性挙動をもつ。該コーティング粉末は、慣用のマニュアルスプレーガン(ワグナー-ESB製)を用い、アルミニウムパネル(Al 99.5圧延仕上、アルカリ性界面活性剤(Almeeco(登録商標)、ヘンケル製)で前処理)に静電的に塗布しうる。コーティングしたアルミニウムパネルを、対流オーブン中120から150°Cで20から120分間加熱処理した。得られた密着性で透明な厚さ10-20 μmの被膜は、優れた接着性を有する(Gt 0/1、TT 0/1)。

#### 【0054】

##### 実施例10

24.44 g(0.1mol)のジフェニルジメトキシシラン(DPDMS)、2.3 g(0.01mol)のドデカンジカルボン酸(DD)、及び6 g(0.1mol)までのSiO<sub>2</sub>(20.00 gのOrganosol(登録商標)(2-プロパノール中シリカゾル、ゾル中のSiO<sub>2</sub>含量=29.9%、バイエル製)を、室温で24.63 g(0.1mol)の[β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル]トリメトキシシラン(ETMS)に激しく攪拌しながら添加した(混合物A)。並行して混合物Bを以下のように調製した:生じた透明溶液に、11.61 g(0.1mol)のマレイン酸を激しく攪拌しながら少量ずつ添加した。添加に次いで、室温で10分間、透明な混合物が生じるまで攪拌を続けた。

#### 【0055】

激しく攪拌及び氷冷しながら、混合物Aに混合物Bを一滴ずつ30分以上にわたり添加した。添加に次いで、室温で4時間攪拌を続けた。増加する反応時間とともに、最初に存在した懸濁液は透明なゾルに変化した。生成物を40°Cで最終圧力約10-20 mbar、0.5時間、ロータリーエバポレーターで処理し、減圧下で(7mbar、45°C)対流オーブン中5時間乾燥させ、粉碎に供した(レッドデビル、エリクセン製)。これにより、6.5から10 Pa.sの粘度最小値および90から100°Cの範囲の融解温度、1.29 g/cm<sup>3</sup>の平均密度および10-100 μmの粒度分布をもつ流動性粉末を得た。溶融操作に次いで、DSC分析により証明されるように、該粉末は熱

硬化性挙動をもつ。該コーティング粉末は、慣用のマニュアルスプレーガン（ワグナー-ESB製）を用い、アルミニウムパネル（Al 99.5圧延仕上、アルカリ性界面活性剤（Almeco（登録商標）、ヘンケル製）で前処理）に静電的に塗布しうる。コーティングしたアルミニウムパネルを、対流オーブン中120から150°Cで20から120分間加熱処理した。得られた密着性で透明な厚さ10-25 μmの被膜は、優れた接着性を有する（Gt 0/1、TT 0/1）。

### 【0056】

#### 実施例 1 1

24.44 g (0.1mol) のジフェニルジメトキシシラン (DPDMS) 及び 3.00 g (0.05mol) までの SiO<sub>2</sub> (10.00 g の Organosol (登録商標)) (2-プロパノール中シリカゾル、ゾル中の SiO<sub>2</sub> 含量 = 29.9%、バイエル製) を、24.63 g (0.1mol) の [β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル]トリメトキシシラン (ETMS) に室温で激しく攪拌しながら添加した（混合物A）。並行して混合物Bを以下のように調製した：生じた透明溶液に、11.61 g (0.1mol) のマレイン酸を激しく攪拌しながら少量ずつ添加した。添加に次いで、室温で10分間、透明な混合物が生じるまで攪拌を続けた。

### 【0057】

激しく攪拌及び氷冷しながら、混合物Aに混合物Bを一滴ずつ30分以上にわたり添加した。添加に次いで、室温で4時間攪拌を続けた。増加する反応時間とともに、最初に存在した懸濁液は透明なゾルに変化した。生成物を40°Cで最終圧力約 10-20 mbar、0.5時間、ロータリーエバポレーターで処理し、減圧下で (7mbar、45°C) 対流オーブン中5時間乾燥させ、粉碎に供した（レッドデビル、エリクセン製）。これにより、8.4 Pa.s の粘度最小値および85から95°Cの範囲の融解温度、1.29 g/cm<sup>3</sup> の平均密度および10-100 μm の粒度分布をもつ流動性粉末を得た。溶融操作に次いで、DSC分析により証明されるように、該粉末は熱硬化性挙動をもつ。該コーティング粉末は、慣用のマニュアルスプレーガン（ワグナー-ESB製）を用い、アルミニウムパネル（Al 99.5圧延仕上、アルカリ性界面活性剤（Almeco（登録商標）、ヘンケル製）で前処理）に静電的に塗布しうる。コーティングしたアルミニウムパネルを、対流オーブン中120から150°Cで20から120分

間加熱処理した。得られた密着性で透明な厚さ10-25 μmの被膜は、優れた接着性を有する (Gt 0/1、TT 0/1)。

### 【0058】

#### 実施例12

24.44 g (0.1mol) のジフェニルジメトキシシラン (DPDMS) を、室温で24.63 g (0.1mol) の [ $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル]トリメトキシシラン (ETMS) に激しく攪拌しながら添加した（混合物A）。並行して混合物Bを以下のように調製した：0.36 g (0.006mol) の  $\gamma$ -Al(OH) を18 g の0.1N HClに激しく攪拌しながら少量ずつ添加した。続いて、生じた透明溶液に11.61 g (0.1mol) のマレイン酸を激しく攪拌しながら少量ずつ添加した。添加に次いで、室温で10分間、透明な混合物が生じるまで攪拌を続けた。

### 【0059】

激しく攪拌・氷冷しながら、混合物Aに混合物Bを一滴ずつ30分以上にわたり添加した。添加に次いで、室温で4時間攪拌を続けた。増加する反応時間とともに、最初に存在した懸濁液は白い固体塊に変化した。生成物を40°Cで最終圧力約10-20 mbar、0.5時間、ロータリーエバポレーターで処理し、減圧下で (7mbar、45°C) 対流オーブン中5時間乾燥させ、粉碎に供した（レッドデビル、エリクセン製）。これにより、4.3から8.6 Pa.sの粘度最小値および90°Cの融解温度、1.29 g/cm<sup>3</sup>の平均密度および20-100 μmの粒度分布をもつ流動性粉末を得た。溶融操作に次いで、DSC分析により証明されるように、該粉末は熱硬化性挙動をもつ。該コーティング粉末は、慣用のマニュアルスプレーガン（ワグナー-ESB製）を用い、アルミニウムパネル (Al 99.5圧延仕上、アルカリ性界面活性剤 (Almec o (登録商標) 、ヘンケル製) で前処理) に静電的に塗布しうる。

### 【0060】

コーティングしたアルミニウムパネルを、対流オーブン中130°Cで20分間加熱処理した。得られた密着性で透明な厚さ10-20 μmの被膜は、支持体への優れた接着性を有する (Gt 0/1、TT 0/1)。

### 【0061】

#### 実施例13

24.44 g (0.1mol) のジフェニルジメトキシシラン (DPDMS) 及び 6.54 g (0.03mol) のピロメリト酸二無水物を、24.63 g (0.1mol) の [ $\beta$ -(3,4-エポキシクロヘキシル)エチル]トリメトキシシラン (ETMS) に室温で激しく攪拌しながら添加した。

#### 【0062】

激しく攪拌及び氷冷しながら、生じた白い懸濁液に 18 g の 0.1N HCl を一滴ずつ 5 分以上にわたり添加した。添加に次いで、室温で 14 時間攪拌を続けた。増加する反応時間とともに、最初に存在した懸濁液は透明なゾルに変化した。生成物を 40°C で最終圧力約 10-20 mbar、0.5 時間、ロータリーエバポレーターで処理し、減圧下で (7mbar, 45°C) 対流オーブン中 5 時間乾燥させ、粉碎に供した (レッドデビル、エリクセン製)。これにより、1.26 g/cm<sup>3</sup> の平均密度および 10-100 μm の粒度分布をもつ流動性粉末を得た。溶融操作に次いで、DSC 分析により証明されるように、該粉末は熱硬化性挙動をもつ。該コーティング粉末は、慣用のマニュアルスプレーガン (ワグナー-ESB 製) を用い、アルミニウムパネル (Al 99.5% 延仕上、アルカリ性界面活性剤 (Almeco (登録商標)、ヘンケル製) で前処理) に静電的に塗布しうる。コーティングしたアルミニウムパネルを、対流オーブン中 120 から 150°C で 20 から 120 分間加熱処理した。得られた密着性で透明な厚さ 10-20 μm の被膜は、優れた接着性を有する (Gt 0/1, TT 0/1)。

#### 【0063】

##### 実施例 14

12.22 g (0.05mol) のジフェニルジメトキシシラン (DPDMS) を、室温で 24.63 g (0.1mol) の [ $\beta$ -(3,4-エポキシクロヘキシル)エチル]トリメトキシシラン (ETMS) に激しく攪拌しながら添加した (混合物 A)。並行して混合物 B を以下のように調製した：生じた透明溶液に、激しく攪拌しながら 5.8 g (0.05mol) のマレイン酸を少量ずつ添加した。添加に次いで、室温で 10 分間、透明な混合物が生じるまで攪拌を続けた。

#### 【0064】

激しく攪拌及び氷冷しながら、混合物 A に混合物 B を一滴ずつ 30 分以上にわたり 添加した。添加に次いで、室温で 4 時間攪拌を続けた。増加する反応時間とともに

に、最初に存在した懸濁液は白い固形塊に変化した。生成物を40°Cで最終圧力約10–20 mbar、0.5時間、ロータリーエバポレーターで処理し、減圧下で(7mbar、45°C)対流オーブン中5時間乾燥させ、粉碎に供した(レッドデビル、エリクセン製)。これにより、1.29 g/cm<sup>3</sup>の平均密度および20–100 μmの粒度分布をもつ流動性粉末を得た。溶融操作に次いで、DSC分析により証明されるように、該粉末は熱硬化性挙動をもつ。該コーティング粉末は、慣用のマニュアルスプレーガン(ワグナーESB製)を用い、アルミニウムパネル(Al 99.5圧延仕上、アルカリ性界面活性剤(Almeeco(登録商標)、ヘンケル製)で前処理)に静電的に塗布しうる。

#### 【0065】

コーティングしたアルミニウムパネルを、対流オーブン中130°Cで20分間加熱処理した。得られた密着性で透明な厚さ10–20 μmの被膜は、支持体への優れた接着性を有する(Gt 0/1、TT 0/1)。

#### 【0066】

##### 実施例15

25.3mlのグリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、80.3mlのフェニルトリメトキシシラン、16.8mlのシリカゾル300–30(30%、バイエル製)、10mlの水、及び0.52mlの塩酸を、混合物の温度が反応熱のために約45から50°Cに上昇するまで充分に攪拌した。その直後、混合物をロータリーエバポレーターで約50°Cの浴温度で濃縮した。溶媒がもはや除去されなくなったとき、粘性の材料が生成し、これを冷却すると微粉状にできた。該粉末を200°Cのホットプレート上で加熱したとき、粉末は気泡を生じながら低粘度の溶融物に変化し、10から15分間以上にわたって徐々に固化した。透明で光沢の高い被膜が生成した。

#### 【0067】

##### 実施例16

27.6mlのフェニルトリメトキシシラン、17gのジフェニルシランジオール、14gのテトラメチルアンモニウムヒドロキシド×5H<sub>2</sub>O、及び10gのH<sub>2</sub>Oを、混合物が反応熱のために約45から50°Cに温まるまで、充分に攪拌した。ロータリーエバポレーターにより乾燥すると粉末を得、これは200°Cで低粘度の溶融物を生じ、1

から2時間以内で硬化した（テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの分解）。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/EP 99/02666

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER					
IPC 6	C09D5/03	C08G77/14	C08G77/20	C08G77/58	C09D183/04
	C09D183/06	C09D183/14			

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C09D C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 280 098 A (WITUCKI ET AL) 18 January 1994 (1994-01-18) column 4, line 45 - line 50 column 4, line 60 - line 63; claim 1 ----	1-25
Y	OE 39 17 535 A (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT) 6 December 1990 (1990-12-06) claim 1 ----	1-25
Y	EP 0 450 625 A (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT) 9 October 1991 (1991-10-09) page 3, line 12 page 5, line 27 - line 28 page 7, line 1 - line 4; claims 3,4,8 ----	1-25
A	EP 0 263 428 A (PPG INDUSTRIES) 13 April 1988 (1988-04-13) claim 1 -----	1-25

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*U\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 September 1999

Date of mailing of the international search report

29/09/1999

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5518 Patenten 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lentz, J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP 99/02666

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5280098 A	18-01-1994	DE 69320907 D DE 69320907 T EP 0590954 A JP 6200032 A	15-10-1998 12-05-1999 06-04-1994 19-07-1994
DE 3917535 A	06-12-1990	NONE	
EP 450625 A	09-10-1991	DE 4011045 A DE 59101823 D WO 9303088 A	10-10-1991 14-07-1994 18-02-1993
EP 263428 A	13-04-1988	US 4753827 A US 4799963 A US 4754012 A US 4731264 A US 4814017 A AU 596702 B AU 7932087 A DE 3786864 A DE 3786864 T ES 2059338 T JP 6055925 B JP 63123838 A YU 182387 A CN 1079972 A DE 3751856 D DE 3751856 T EP 0486469 A ES 2091955 T US 5231156 A	28-06-1988 24-01-1989 28-06-1988 15-03-1988 21-03-1989 10-05-1990 21-04-1988 09-09-1993 24-02-1994 16-11-1994 27-07-1994 27-05-1988 28-02-1989 29-12-1993 14-08-1996 13-02-1997 20-05-1992 16-11-1996 27-07-1993

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7 C O 9 D 183/06	識別記号	F I C O 9 D 183/06	テマコード (参考)
(81) 指定国 E P (A T, B E, C H, C Y, D E, D K, E S, F I, F R, G B, G R, I E, I T, L U, M C, N L, P T, S E), O A (B F, B J , C F, C G, C I, C M, G A, G N, G W, M L, M R, N E, S N, T D, T G), A P (G H, G M, K E, L S, M W, S D, S L, S Z, U G, Z W), E A (A M, A Z, B Y, K G, K Z, M D, R U, T J , T M), A L, A M, A T, A U, A Z, B A, B B , B G, B R, B Y, C A, C H, C N, C U, C Z, D E, D K, E E, E S, F I, G B, G D, G E, G H, G M, H R, H U, I D, I L, I N, I S, J P , K E, K G, K P, K R, K Z, L C, L K, L R, L S, L T, L U, L V, M D, M G, M K, M N, M W, M X, N O, N Z, P L, P T, R O, R U, S D , S E, S G, S I, S K, S L, T J, T M, T R, T T, U A, U G, U S, U Z, V N, Y U, Z W			
(72) 発明者 ミューラ イエルク ドイツ国 デー-53111 ボン ヘールシ ュトラーセ 93			
(72) 発明者 シュミット ヘルムート ドイツ国 デー-66130 ザールブリュッ ケン イム ケニッヒスフェルト 29			
F ターム (参考) 4J030 CA03 CB18 CC10 CC15 CC21 CD11 CE02 CF09 CG20 4J035 BA04 BA14 CA002 CA01N CA102 CA112 CA132 CA142 CA192 EA01 EB02 HA05 HB02 LA03 LB01 LB20 4J038 DL021 DL031 DL051 DL071 DL091 DL111 DM021 GA07 GA12 GA13 KA04 KA08 KA20 LA02 MA02 MA15 NA03 NA11 PA19 PC02 PC03 PC08			